

## 浙 江 大 学

二〇〇四年攻读硕士学位研究生入学考试试题  
物理化学(甲) 编号 343

考试科目

注意:答案必须写在答题纸上,写在试卷或草稿纸上均无效。

1、(15分) 1mol 单原子理想气体从 273K、22.4dm<sup>3</sup> 的始态变到 202.65kPa、303K 的末态, 已知系统始态的规定熵为 83.68J K<sup>-1</sup>,  $C_{V,m} = 12.471\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 求此过程的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。

2、(15分) 已知 -5°C 固态苯的饱和蒸气压为 2.28kPa, 1mol、-5°C 过冷液体苯在  $p = 101.325\text{kPa}$  下凝固时,  $\Delta S = -35.46\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ , 放热 9860J。求 -5°C 时, 液态苯的饱和蒸气压。设苯蒸气为理想气体。

3、(10分) 在一定温度和压力下, 设二元系统中组分 A 的偏摩尔体积与浓度的关系为  $V_A = V_A^* + \alpha x_B^2$ ,  $V_A^*$  是纯组分 A 的摩尔体积,  $\alpha$  是常数。试导出组分 B 的偏摩尔体积  $V_B$  的表达式。

4、(10分) 在 101.325kPa 外压下, 水的沸点为 373.15K, 溴苯的沸点为 429K, 水和溴苯的共沸点为 368.15K, 水和溴苯两者完全不互溶。试完成:

- (1) 简单示意该二组分系统的气-液平衡相图;
- (2) 该系统的上述特点对我们有何启示?

5、(10分) 一绝热的容器由隔板分成两部分, 分别盛有温度和压力都相同的 2mol 甲烷和 1mol 氢气。抽开隔板, 气体自动混合。若将甲烷和氢气视为理想气体, 求混合前后的热力学概率之比  $W_2/W_1$ 。试从宏观热力学和统计热力学说明为什么逆过程不能自发进行。

6、(15 分) 乙酸和乙醇酯化反应生产乙酸乙酯是常压液相反应, 简单流程为: 在酯化塔釜中加入一吨乙酸、适量的催化剂(硫酸)和混合液(乙酸过量), 回流, 直到塔顶温度达 70~71°C, 这时一边回流一边出料, 同时不断输送混合液入塔釜。酯化温度一般控制在 110°C。已知: 乙酸、乙醇和乙酸乙酯的常压沸点分别为 117.9、78.2 和 77.1°C; 乙酸乙酯 91.5% 和水 8.5% 形成二元共沸物, 共沸点 70.45°C; 乙酸乙酯的含水饱和溶液为乙酸乙酯 96.76% 和水 3.24% (质量分数); 20°C, 该反应平衡常数  $K_x=4.0$ , 酯化反应的反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus$  为  $8.238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试简要分析并回答:

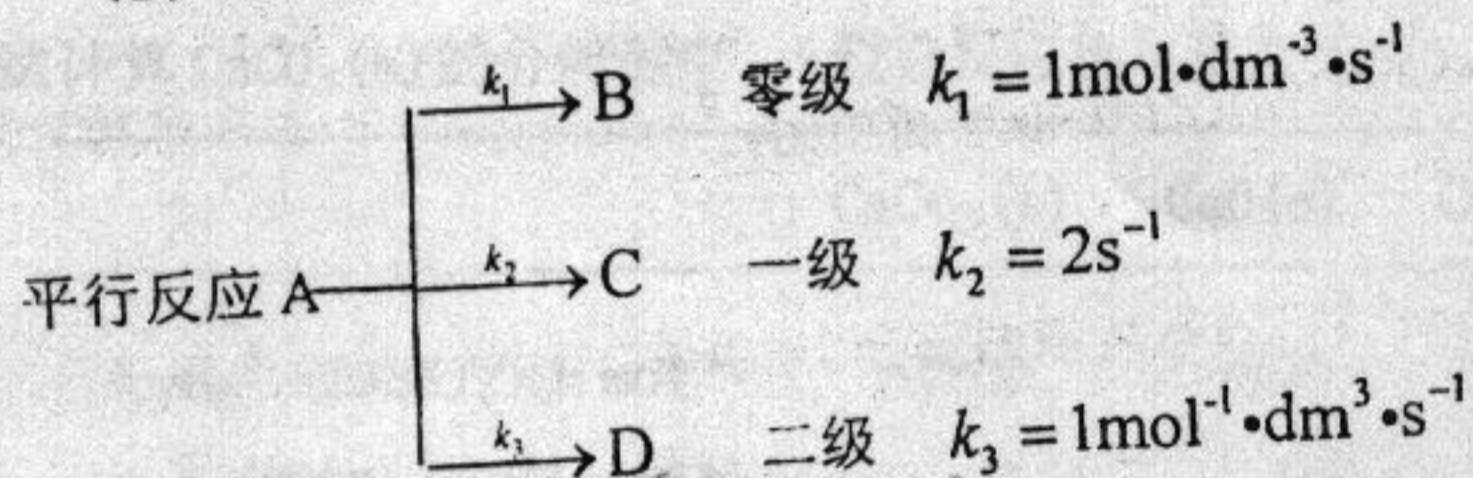
- (1) 为什么乙酸过量? (2) 为什么塔顶温度控制 70~71°C, 且一边回流一边出料?  
(3) 为什么酯化温度一般控制在 110°C?

7、(15 分) 25°C 时电池  $\text{Cu} | \text{CuCl}_2(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$  当  $\text{CuCl}_2$  溶液的浓度  $b_1=0.0001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 电池电动势  $E_1=0.191 \text{ V}$ ;  $b_2=0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,  $E_2=-0.074 \text{ V}$ 。设  $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CuCl}_2$  溶液的离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}=0.960$ , 试完成: (1) 写出电极反应和电池反应; (2) 求  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CuCl}_2$  溶液的  $\gamma_{\pm}$ 。

8、(10 分) 某药粉 S 在两个不互溶的液体 1 和 2 中分布, 试说明: (1) 当  $\sigma_{s,2} > \sigma_{s,1} + \sigma_{1,2}$  时, S 分布在液体 1 中; (2) 当  $\sigma_{1,2} > \sigma_{s,1} + \sigma_{s,2}$  时, S 分布在液体 1、2 界面上。(σ 为界面张力)

9、(1) (10 分) 某一级反应, 在 298.15K 时的半衰期为 160s, 在 348.15K 时的半衰期为 20s, 试求反应的活化能为多少?

(2) (15 分)



反应物 A 的起始浓度  $c_{A,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试求反应物 A 的浓度降到多少时 C 的浓度最大?

10、(1) (10 分) 用分子轨道理论解释  $\text{O}_2$  具有顺磁性。

(2) (15 分) 用合适的结构化学知识解释为什么过渡金属的离子及其化合物一般都呈现出颜色。